Münster.1933.№ 32

Phil. Diss.

Untersuchungen über die Systeme der Halogenidphosphore

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster i. W.

vorgelegt von

Wilhelm Möller

aus Bochum-Langendreer.

1933

Druck: Heinrich Pöppinghaus o. H.-G., Bochum-Langendreer.

Tag der mündlichen Prüfung 22. Mai 1933.

Dekan: Prof. Dr. A. Eitel.

Referent: Geh.-Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547410_0152

Inhaltsübersicht.

Einleitung 1
Arbeitsmethode und Apparatur 2
Darstellung des Wasserstoffs 3
Darstellung des Chlorwasserstoffs 3
Bodenkörper 4
Auswahl der Systeme 4
Darstellung der Bodenkörper 5
Analyse der Bodenkörper 5
Arbeitsgang 6
Auswertung der Versuchsdaten 7
Berechnung der Restbodenkörper 7
Umrechnung der HCl-Prozent auf 760 mm Hg . . 8
Versuchsergebnisse 9
Messungen über reinem AgCl 9
Abbau des Systems NaCl-AgCl 9
a) AgCl-reiche Schmelzen 9
b) Mischkristalle mittlerer AgCl-Konzentrationen 15
c) Mischkristalle mit geringen AgCl-Gehalten . . 17
d) Zusammenfassung 18
Das System LiCl-AgCl 20
Literaturverzeichnis 23

Einleitung.

Die in den Alkali-halogenid-phosphoren der Pohlschen Schule [1]) vorliegenden binären Systeme sind auch vom rein chemischen Standpunkt aus betrachtet recht interessante Gebilde.

Fromherz und Menschik [2]) bewiesen, daß die Bildung von Halogenid-phosphoren in engstem Zusammenhang mit der Komplexbildung zwischen den Komponenten steht. Sie maßen in wässerigen Alkali-schwermetall-halogenidlösungen die Absorptionsbanden, die den Komplexen zukommen, und verglichen sie mit denjenigen Banden der Phosphore, die zu ihrer Erregung führten [3]). Sie stellten eine weitgehende Übereinstimmung in Form, Lage und Schärfe der Banden fest; die von ihnen beobachtete geringe Verschiebung nach Rot in den wässerigen Komplexen kann auf die Verschiedenheit des Lösungsmittels zurückgeführt werden, das in dem einen Fall Wasser und im andern überschüssiges festes Alkalihalogenid ist.

Von allen Systemen, die in den Pohlschen Phosphoren eine Rolle spielen, sind schon vor Jahren die Schmelzpunktdiagramme aufgenommen worden. Sandonnini und seine Mitarbeiter [4]) haben sie in übersichtlicher Weise zusammengestellt.

Besonders eingehend ist das System AgCl-NaCl untersucht worden. Da es als Mineral — Huantajayit — in der Natur vorkommt, hat es insbesondere das Interesse der Mineralogen gefunden. Es liegen Arbeiten vor über die Fähigkeit der beiden Salze, Mischkristalle [5]) zu bilden, über die Synthese [6]) des Huantajayits, über die Mikrostruktur [7]), die an die der festen Metallösungen erinnert und über die optischen Eigenschaften [7]) der Mischkristalle, von denen besonders die bei allen Mischkristallen beobachtete Doppelbrechung interessant ist. Sie wurde von allen Beobachtern als Spannungsdoppelbrechung erklärt.

In dem Systeme AgCl-NaCl spielen ohne Zweifel Mischkristalle eine große Rolle, deshalb hat man auch mit ihm Versuche angestellt, um die Gesetzmäßigkeiten festzustellen, welche die Mischkristalle beherrschen. Tammann [8]) laugte sehr lange getemperte Mischkristalle mit Wasser aus und stellte eine Resistenzgrenze fest. Natriumchlorid ging nur wenig in Lösung, falls mehr als $^6/_8$ Mol Silberchlorid in dem Mischkristall vorhanden war.

Umgekehrt versuchten Le Blanc und Rössler[9]) u. a. das Silberchlorid durch Zusatz von Natriumchlorid vor der Einwirkung von Schwefelwasserstoff zu schützen; doch gelang dieser Versuch nur grob qualitativ. Die an Silberchlorid reicheren Präparate wurden etwas schneller und intensiver verfärbt als die daran ärmeren.

Wichtig sind ferner die Debye-Aufnahmen der Mischkristalle von Bromée[10]), aus denen hervorgeht, daß in Präparaten, die über $^6/_8$ Mol Silberchlorid enthalten, kein NaCl-Gitter mehr vorhanden ist, daß also alles Natriumchlorid in das AgCl-Gitter eingebaut ist.

Dabei bildet sich möglicherweise ein Komplex; denn die Soliduskurve des Schmelzpunktsdiagrammes zeigt eine bedeutende Ausbuchtung, die darauf schließen läßt, daß nicht nur einfache Mischkristallbildung vorliegt.

Meine Aufgabe war es, mit Hilfe chemischer Reaktionen die Beziehungen zu klären, die zwischen Schwermetall- und Alkalihalogeniden, insbesondere zwischen Silberchlorid und Natriumchlorid, bestehen. Das Schwermetallhalogenid solcher Systeme sollte bei erhöhter Temperatur durch Wasserstoff reduziert werden; es war dabei zu erwarten, daß sich meßbare Gleichgewichte zwischen aufgegebenem Wasserstoff und sich bildendem Halogenwasserstoff herausbilden würden. Bei konstant gehaltener Versuchstemperatur und gleichbleibendem Druck des Endgasgemisches wird die Zusammensetzung der Gasphase solange die gleiche bleiben, wie die Phasen des Bodenkörpers unverändert bleiben. Eine Änderung der festen Phasen, also etwa das Auftreten neuer Verbindungen, von Mischkristallen oder von festen Lösungen, muß sich an der Zusammensetzung der Gasphase anzeigen.

Arbeitsmethode und Apparatur.

Die Ausführung der Versuche konnte nach zwei Methoden vorgenommen werden, die in Folgendem kurz charakterisiert werden sollen. Die Methode von Jellinek[11]), der Wasserstoff mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten über die erhitzten Präparate leitete, die dabei sich einstellenden Gasgleichgewichte maß und sie auf die Strömungsgeschwindigkeit Null interpolierte, war wesentlich komplizierter zu handhaben als die statische Abbaumethode von R. Schenck[12]), die für die Kohlenoxyd-Kohlendioxyd-Gleichgewichtsmessungen entwickelt worden war und sich in der Folge bei den Gastensionsmessungen im chemischen Institut der Universität Münster i. W. durchaus bewährte. Diese Methode wurde wegen der übersichtlichen Apparatur, deren sie sich bedient, gewählt. Da die Apparatur in der Literatur eingehend beschrieben worden ist, kann hier auf eine Beschreibung verzichtet werden.

Darstellung des Wasserstoffs.

Der Wasserstoff wurde durch elektrolytische Zersetzung einer 30%-Kalilauge gewonnen und mit konzentrierter Kalilauge gewaschen. Der Rest mitgerissenen Sauerstoffs wurde durch Überleiten über eine erhitzte Kupferspirale enfernt. Das Gas wurde nochmals in konzentrierter Kalilauge gewaschen und über Ätzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet. Zum Aufbewahren des gereinigten Gases diente ein Quecksilbergasometer.

Darstellung des Chlorwasserstoffs.

Das für die Versuche verwendete Chlorwasserstoffgas wurde in einer Apparatur hergestellt, die aus einem Tropftrichter für konzentrierte Schwefelsäure und einem unten angeblasenen Rundkolben für festes Ammoniumchlorid bestand. Die Räume oberhalb dieser Reagentien waren durch ein Glasrohr, das gleichzeitig die Gasableitung aufnahm, verbunden. (Eine ähnliche Anordnung benutzten Gray und Burt[13]) zur Darstellung von HCl für Atomgewichtsbestimmungen.) Diese Apparatur konnte auf Hochvakuum gepumpt werden, so daß ohne das lästige Spülen ein luftfreies Gas erhalten wurde.

Zur Trocknung diente zunächst Phosphorpentoxyd (Merck, pro anal.), doch zeigte sich beim Aufbewahren des Gases über Phosphorpentoxyd in einem Ballon, der unter Überdruck stand, daß zwischen P_2O_5 und HCl auch in der Kälte eine Reaktion stattfand, die sich bemerkbar machte durch Verfärben und Zusammenschrumpfen des Pentoxyds und durch eine Druckabnahme im Ballon. Weil so eine Verunreinigung des Chlorwasserstoffs durch Phosphoroxychlorid möglich war, wurde daraufhin das Chlorwasserstoffgas durch mehrmalige Kondensation mit flüssiger Luft getrocknet. Zum Kondensieren dienten zwei Vorlagen gleicher Art, die noch je ein Sicherheitsmanometer trugen. Das Manometer der zweiten Vorlage konnte durch einen Hahn von der Außenluft abgeschlossen werden, so daß das Gas mit Überdruck in den Vorratsballon gebracht werden konnte.

Bodenkörper.

Die Auswahl der Systeme.

Die Auswahl der Systeme, die als Bodenkörper Verwendung finden sollten, geschah nach folgenden Gesichtspunkten: Zunächst durften die entstehenden Gase nicht mit dem Quecksilber der Manometer reagieren. Jodide genügten wegen der thermischen Dissoziation des Jodwasserstoffes dieser Anforderung nicht. Für den thermischen Abbau eigneten sich dagegen Chloride, denn trockenes Chlorwasserstoffgas greift Quecksilber, das unter Luftabschluß steht, in der Kälte nicht an. Eine weitere Einschränkung erfuhr die Zahl der brauchbaren Systeme durch die Forderung, daß bei der Versuchstemperatur keine Komponente des Bodenkörpers flüchtig sein durfte. Die Versuchsreihen mit Thalliumchlorid als Schwermetallhalogenid mußten deshalb sofort abgebrochen werden; das Thalliumchlorid sublimierte schon beim Anheizen der elektrischen Öfen aus den Schmelzen, sogar aus sehr alkalichloridreichen, heraus.

Mit der gleichen Erscheinung, wenn auch nicht in so hohem Maße, mußte auch beim Bleichlorid gerechnet werden, weshalb auch die Bleichlorid-Systeme für die Untersuchung ausschieden.

Als geeignetes Schwermetallchlorid erwies sich das Silberchlorid. Von seinen Mischungen mit den Alkalichloriden schieden jedoch einige für meine Versuchsreihen aus, die mit Ammoniumchlorid zum Beispiel wegen der Flüchtigkeit des NH_4Cl. Dann aber waren auch die mit Cäsium-, Rubidum- und Kaliumchlorid unbrauchbar. Denn da beim stufenweisen Abbau nach und nach ein großer Teil der Skala der Mischungsverhältnisse durchlaufen wird, müßte die Versuchstemperatur unterhalb der eutektischen Temperatur gewählt werden, die bei diesen Systemen sehr tief liegt. Andernfalls tritt eine flüssige Phase auf, die das Bild des Abbaues wesentlich unübersichtlicher gestaltet.

Bei tiefen Temperaturen ist andererseits die Geschwindigkeit der Reaktion

$$2\ AgCl + H_2 \leftrightarrows 2\ HCl + 2\ Ag$$

derartig gering, daß eine einzige Gleichgewichtseinstellung Monate

erfordert, wie meine Versuche mit dem System KCl-AgCl bei der Versuchstemperatur 300° zeigten. Den Forderungen genügten somit allein die beiden Systeme NaCl-AgCl und LiCl-AgCl.

Darstellung der Bodenkörper.

Zur Darstellung des Silberchlorids wurde von chemisch reinem Silber ausgegangen, das in verdünnter Salpetersäure (Merck, pro anal.) gelöst wurde. Mit verdünnter analysenreiner Salzsäure wurde Silberchlorid gefällt, das gut ausgewaschen und bei 150° einige Stunden getrocknet wurde.

Das Natriumchlorid wurde in der Merckschen Beschaffenheit „pro anal." verwendet.

Lithiumchlorid wurde aus Merckschen Lithiumkarbonat (reinst) nach der Vorschrift von Simon[14]) dargestellt. Das Karbonat wurde in analysenreiner Salzsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt, um das fast immer in Lithiumpräparaten enthaltene Eisen zu fällen. Auch das hier verwendete Lithiumsalz gab eine geringe Ausfällung mit Ammoniak. Sodann wurde die ammoniumchloridhaltige Lösung eingedampft, wobei das Ammoniumchlorid noch den Zweck hatte, die Bildung basischer Chloride zu verhindern. Zu seiner Entfernung wurde das Präparat zum Schluß in der Platinschale geglüht.

Die Komponenten Silberchlorid und Natrium- bezw. Lithiumchlorid wurden anfangs im Platintiegel zusammengeschmolzen, bis die Schmelze ganz klar und homogen war, und darauf wurde abgeschreckt. Aber trotz des Abschreckens ließen sich die Schmelzen nur sehr schwer aus dem Tiegel entfernen; geschmolzenes Silberchlorid ist nämlich ein guter Hochvakuumkitt und verliert diese Eigenschaft auch in seinen Schmelzen mit Natrium- und Lithiumchlorid nicht.

Besser gelang die Darstellung im Siemens-Sinterkorundtiegel, aus dem die dünnflüssige Schmelze in eine gekühlte Platinschale umgegossen wurde. Es bildete sich dann ein Kuchen, der nicht festhaftete. Er wurde, besonders wenn es sich um Lithiumchloridschmelzen handelte, die stark hygroskopisch sind, noch warm im Achatmörser gepulvert.

Der genaue Silberchloridgehalt der Mischkristalle wurde durch nachträgliche Analyse ermittelt.

Analyse der Bodenkörper.

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge der Substanz in Ammoniak gelöst, nötigenfalls unter gelindem Erwärmen, und dann mit verdünnter Salpetersäure das Silberchlorid gefällt. Versuche,

das Silberchlorid nach der Vorschrift von Dick[15]) mit Alkohol und Äther zu trocknen, ergaben kein befriedigendes Ergebnis, sodaß die klassische Bestimmungsmethode beibehalten wurde.

Arbeitsgang.

Die Bodenkörper wurden quantitativ in Aluminiumoxydschiffchen eingewogen und mit dem Schiffchen vorsichtig in die Reaktionsrohre geschoben, die Rohre mittels der Schliffe, die noch mit Pizeïn verkittet wurden, an die Apparatur angesetzt und evakuiert. Sodann wurde der Ofen angeheizt unter dauerndem Evakuieren, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit und die an den Gefäßwenden adsorbierten Gase zu entfernen. Nachdem sich die konstante Versuchstemperatur eingestellt hatte, wurde aus dem Röhrensystem bei angeschlossenem Volumgefäß Wasserstoff in folgender Weise aufgegeben:

Zuerst wurde aus dem Vorratsgefäß das Röhrensystem und das Volumgefäß mit Wasserstoff gefüllt. Das Volumen des Wasserstoffes ergab sich aus der Summe der Inhalte von Röhrensystem und Volumengefäß, vermindert um die Größe des Zylinders zwischen der oberen Quecksilbermarke des Manometers und dem Nullpunkt seiner Skala. Den Druck des Wasserstoffs zeigte das Aufgabemanometer an. Nach dem Gasgesetz wurde die im Gesamtsystem vorhandene Gasmenge auf 0 ° und 760 mm Quecksilber umgerechnet. Sodann wurde Gas in das erhitzte Reaktionsrohr eingelassen, der sich einstellende neue Druck am Hauptmanometer abgelesen und die neue Volumkorrektur von der Summe von Röhrensystem- und Volumgefäßinhalt abgezogen. Aus diesen Daten wurde die zurückgebliebene Gasmenge auf Normalbedingungen umgerechnet. Die Differenz beider Gasmengen war die Menge Wasserstoff, die auf den Bodenkörper aufgegeben worden war, bezogen auf Normalbedingungen.

Der aufgegebene Wasserstoff reagierte mit dem Silberchlorid des Bodenkörpers unter Chlorwasserstoffentwicklung, wobei gemäß der Gleichung

$$2\ AgCl + H_2 \leftrightharpoons 2\ Ag + 2\ HCl$$

aus einem Mol Wasserstoff zwei Mole Chlorwasserstoff entstanden, also eine Druckzunahme eintrat, die an dem Rohrmanometer genau verfolgt werden konnte. Nachdem sich ein konstanter Druck eingestellt hatte, wurde noch 24 Stunden gewartet und dann das Endgas in das vorher evakuierte Röhrensystem und in die Töplerpumpe gelassen. Die Töplerpumpe wurde sofort gegen das System abgeschlossen und Röhrensystem und Reaktionsraum auf Hochvakuum gepumpt. Der verminderte Druck im Reaktionsraum bedingt näm-

lich wegen der Druckempfindlichkeit der Gasgleichgewichte eine Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration, die sich jedoch bei dieser Arbeitsweise nicht störend auswirkte, weil so der verminderte Gasdruck nur sehr kurze Zeit, wenige Sekunden, über dem Bodenkörper herrschte.

Das abgezapfte Gas wurde aus der Töplerpumpe in Transportgefäße umgefüllt und in diesen in die Gasanalysenapparatur gebracht, in welcher der Chlorwasserstoff mit konzentrierter Kalilauge, deren Dampftension äußerst minimal ist, herausgewaschen. Da aber Kaliumchlorid in konzentrierter Kalilauge sehr schwer löslich ist, traten in der Apparatur bald Verstopfung infolge der Ausscheidung von KCl-Kristallen ein, die das Arbeiten erschwerten. Als Apparatur diente die von R. Schenck und Th. Dingmann[16]) angegebene mit konstanter Druckeinstellung.

Auswertung der Versuchsdaten.

Berechnung der Restbodenkörper.

Nach jeder Gleichgewichtseinstellung wurde die Zusammensetzung des Restbodenkörpers ohne Berücksichtigung des metallischen Silbers berechnet. Dazu wurden die Werte der Gasanalysen zusammen mit denen der Wasserstoffaufgaben benutzt, weil diese beiden die experimentell am genauesten bestimmbaren Versuchsdaten sind.

Wenn h ccm Wasserstoff von 0° aufgegeben worden waren und die Analyse des Endgases p % HCl ergab, so gilt die folgende Überlegung:

Die unbekannte Volumzunahme während der Reaktion sei x ccm, dann ist die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffes 2 x ccm. Die letzte ergibt sich auch durch Multiplikation des Endvolums h + x mit $\frac{p}{100}$. Also gilt die Gleichung:

$$2x = \frac{(h+x)p,}{100}$$

oder nach 2 x aufgelöst:

$$2x = \frac{2\,h\,p}{200-p}$$

2 x ist also die Menge HCl von 0° und 760 mm Hg, die dem Bodenkörper entzogen worden ist, sobald sich ein Gasgleichgewicht eingestellt hat. 22,399 Litern, dem Molvolumen des Chlorwasserstoffgases, sind 143,337 g Silberchlorid äquivalent, die Entwicklung von 2 x ccm HCl bedeutet folglich einen Abbau von $2\,h \cdot p \cdot 0{,}00640$:

(200 — p) g Silberchlorid. Um diesen Wert wird bei jeder Gleichgewichtseinstellung der Silberchloridgehalt des Bodenkörpers vermindert, während die Menge des Natrium- bezw. Lithiumchlorids während des ganzen Abbauversuches dieselbe bleibt. Die nach jeder Gleichgewichtseinstellung bestehende Zusammensetzung des Restbodenkörpers, in dem nach Jellinek[11]) metallisches Silber praktisch unlöslich ist, wurde nach dem Vorschlag von Goerens graphisch auf Molprozente umgerechnet und diente als Abszisse bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse.

Umrechnung der HCl-H_2-Gleichgewichte auf 760 mm Hg.

Als Ordinaten wurden die jeweiligen Volumprozente HCl in der Gasatmosphäre gewählt, die ein Maß für die Festigkeit des Restbodenkörpers darstellen. Um die HCl-Werte, die wie erwähnt (s. S. 6), druckabhängig sind, miteinander vergleichen zu können, mußten sie auf einen bestimmten Enddruck bezogen werden. Ich wählte als Bezugsdruck den Atmosphärendruck. Wurde dieser Enddruck bei einer Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht oder wurde er überschritten, so wurde folgende Umrechnung nötig:

Der Enddruck P (in atm.) setzt sich additiv zusammen aus den Partialdrucken p_{H_2} und p_{HCl}. Ist der Molenbruch (= Volumprozent : 100) des Chlorwasserstoffs x und der des Restwasserstoffes 1—x, so ist

$$p_{HCl} = p\,x \quad \text{und} \quad p_{H_2} = p(1-x).$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Gasreaktion

$$2\,HCl \rightleftarrows H_2 + \text{Bodenkörper}$$

ergibt den Ausdruck:

$$K_p = \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2}} = \frac{x^2 p}{1-x}.$$

Dieser läßt sich ohne Schwierigkeiten aus den Abbaudaten berechnen; er dient fernerhin dazu, denjenigen Molenbruch von HCl zu bestimmen, der zum Enddruck P = 1 (atm) gehört. Die obige Gleichung wird also nach x aufgelöst und P = 1 gesetzt. Das ergibt:

$$x = -\frac{K}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + K}.$$

Für mich kommt nur das positive Vorzeichen der Wurzel in Frage. 100 x ist dann der HCl-Gehalt des Endgases in Volumprozenten, den dieses bei Normaldruck haben würde.

Dieser Wert diente also bei der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse als Ordinate und gab zusammen mit der molaren Zusammensetzung des Restbodenkörpers als Abszisse ein anschauliches Bild von dem Verlauf des Abbaues von Silberchlorid in Natrium- und Lithiumchloridmischungen.

Versuchsergebnisse.

Messungen über reinem AgCl.

Um Vergleichswerte zu erhalten, wurde zunächst die Zusammensetzung der Gasatmosphäre über reinem Silberchlorid gemessen.

Für die Versuchstemperatur 440° ergaben sich aus zwei Gleichgewichtseinstellungen 97,45 und 97,87 % HCl, der Mittelwert ist 97,66 %. Die Gleichgewichtskonstante ist $Kp = 41{,}73_5$.

Da die meisten Messungen bei 430° vorgenommen wurden, mußte der HCl-Gehalt des Endgases auch für diese Temperatur bekannt sein. Er ergab sich rein rechnerisch aus der van't Hoffschen Gleichung zu 97,4 %; die darin vorkommende Wärmetönung ist die Differenz der Bildungswärmen von Chlorwasserstoff [17]) und Silberchorid [18]).

(Vgl. hiermit den Wert 2 für HCl in Tabelle 1).

Abbau des Systems NaCl-AgCl.

a) AgCl-reiche Schmelzen.

Es wurden Bodenkörper der verschiedensten Zusammensetzung untersucht und ihre Abbaudiagramme aufgenommen. Den Verlauf der Reduktion eines sehr silberchloridreichen Präparates gibt Tabelle 1 wieder: seine graphische Darstellung ist die Kurve 1 in Figur 1.

Figur 1

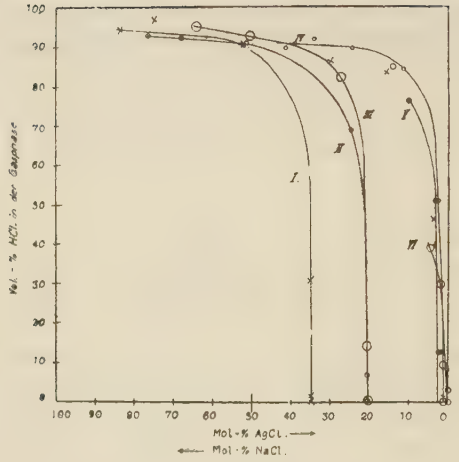


Tabelle 1.

7,25 AgCl + 1 NaCl bei 430° C.

Eingebaut: 1,8486 g AgCl + 0,1039 g NaCl.

Nr.	aufgeg. ccm H_2	V	% HCl	abgebaut g AgCl	AgCl im Restbodenkörper		
					g	in Gew.-%	in Mol.-%
1.	46,85	4	94,17	0,5324	1,3162	92,68	83,7
2.	45,70	6	97,43	0,5424	0,7738	88,16	75,4
3.	45,97	4	91,05	0,4917	0,2821	73,08	52.5
4.	52,48	2	30.78	0,1409	0,1412	57,61	35,3
5	85,28	3	1,53	0,0083	0,1324	56,03	34,2
6.	82,20	3	0,0	0,0	0,1324	56,03	34,2

In der ersten Spalte dieser Tabelle sind die Wasserstoffaufgaben durchlaufend nummeriert, die zweite enthält die jeweils aufgegebene Wasserstoffmenge bei Normalbedingungen, die dritte gibt die Versuchsdauer in Tagen an. Die vierte Spalte zeigt den HCl-Gehalt des Endgases in Volumprozent, umgerechnet auf den Enddruck P = 1 (atm), die fünfte gibt die am Ende jeder Einstellung abgebaute Menge Silberchlorid an, die sechste enthält diejenige Menge AgCl, die von der ursprünglich eingebauten übrig-

geblieben ist, während die letzten beiden Spalten angeben, wie der Restbodenkörper ohne Berücksichtigung des metallischen Silbers zusammengesetzt ist.

Die Anfangswerte für Chlorwasserstoff liegen etwas tiefer als die, die über reinem Silberchlorid gefunden wurden. Der herausfallende Wert Nr. 2 ist offentsichtlich auf eine Inhomogenität des Bodenkörpers zurückzuführen; bei Beginn der Gleichgewichtseinstellung 2 wurde ein Nest von reinem Silberchlorid freigelegt, das die höhere Chlorwasserstoffkonzentration in der Gasphase bedingte.

Aus Tabelle 1 geht ferner hervor, daß bei weitem nicht alles Silberchlorid durch Wasserstoff reduziert wurde. Es blieb ein von Wasserstoff unangreifbarer Restbodenkörper zurück, der außer aus metallischem Silber aus einem Gemisch von Silber- und Natriumchlorid bestand, und zwar standen in diesem Falle die Komponenten im Verhältnis 1 AgCl : 2 NaCl zueinander.

Es wurden insgesamt 1,7162 g AgCl zu Silber reduziert. Der Bodenkörper mußte also 1,7162 $\frac{Cl}{AgCl}$ g = 0,4245 g Chlor verloren haben. Die Rückwage des abgebauten Bodenkörpers ergab einen tatsächlichen Gewichtsverlust von 0,4233 g.

Daß noch Silberchlorid im Restbodenkörper vorhanden war, bewies auch eine qualitative Analyse. Da Silberchlorid in Ammoniak, Natriumcyanid und Natriumthiosulfat löslich ist, könnte es mit einem dieser Lösungsmittel aus dem Restbodenkörper herausgelöst werden und in der Lösung durch Wiederfällen mit Salzsäure nachgewiesen werden. Da aber nach Lea [19]) auch fein verteiltes reduziertes Silber von Ammoniak gelöst wird unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes, so durfte Ammoniak nicht angewendet werden, ebensowenig Natriumcyanid. In Natriumthiosulfat dagegen ist auch feinst verteiltes Silber unlöslich, wie die Erfahrung bei den photographischen Prozessen beweist. Es wurde also eine Probe des abgebauten Bodenkörpers eine Stunde lang mit Natriumthiosulfatlösung ausgeschüttelt, vom Silber filtriert und die Lösung zur Zerstörung des Thiosulfatkomplexes mit Zink und einigen Tropfen Salpetersäure versetzt. Nach einiger Zeit wurde das ausgeschiedene metallische Silber und das überschüssige Zink in Salpetersäure gelöst, vom ausgeschiedenen Schwefel filtriert und die geringe Schwefeltrübung im Filtrat durch Kochen in Salpetersäure oxydiert. In der nunmehr klaren Lösung konnte das Silber in der üblichen Weise durch Fällen mit Salzsäure nachgewiesen werden. Eine quantitative Trennung wurde im Anschluß an einen zweiten Abbauversuch durchgeführt.

Ein Teil des Restbodenkörpers wurde zu einer Debye-Scherrer-Aufnahme verwendet. Durch Vergleich mit den Auf-

nahmen von Silbermetall, Silber- und Natriumchlorid, die in derselben Kamera hergestellt worden waren, wurden die am besten meßbaren Linien identifiziert. Die Linie 1 des Bodenkörpers ist offensichtlich die 002--Linie eines (Ag, Na)Cl-Mischkristalles. Die reinen Komponenten würden an dieser Stelle gleichstarke Linien haben, und zwar hatte die Silberchloridvergleichsaufnahme hier einen Linienstand von 32,7 (s. Tab. 2), die des Natriumchlorids einen solchen von 32,3 cm. Die verwaschne Linie 3 ist die Mischkristallinie 022, überlagert von der Silberlinie 002; der Linienabstand war bei reinem Silberchlorid 46,8, bei Natriumchlorid 45,8, bei metallischem Silber 44,8 cm.

Tabelle 2.

Linie Nr.	Linienabstand (korr.)	Indices	Linienabstand bei den Vergleichsaufuahmen
1.	32,5	M*) 002	NaCl 32,3; AgCl 32,7
2.	38,8	Ag 111	
3.	46,0	M 022	NaCl 45,8; AgCl 46,8
		Ag 002	Ag 44,8
4.	64,9	Ag 022	
5.	77,9	Ag 113	
6.	82,8	Ag 222	
7.	110,9	Ag 313	
8.	115,8	Ag 024	Ag 115,1
9.	135,8	Ag 224	Ag 134,9

*) M = Mischkristall aus AgCl und NaCl.

Im Restbodenkörper liegen also ein Mischkristall und metallisches Silber unbeeinflußt nebeneinander.

Es scheinen allerdings die Silberlinien etwas nach außen verschoben worden zu sein, was auf eine Lösung hindeuten würde. Die Abweichungen liegen aber nur bei den höher indicierten Linien deutlich außerhalb der Fehlergrenze. Ob sich jedoch aus diesen Abweichungen ein Schluß auf eine Gitterdeformation ziehen läßt, erscheint bei der Unschärfe der betreffenden Linien des Bodenkörpers zweifelhaft.

Zwei weitere Abbauversuche, deren Daten die Tabellen 3 und 4 enthalten, schließen sich an den ersten Abbauversuch an. Ihre bildliche Wiedergabe sind die Kurven II und III in Figur 1.

Tabelle 3.

4,06 AgCl + 1 NaCl bei 430° C.

Eingebaut: 1,8408 g AgCl + 0,1858 g NaCl.

Nr.	aufgeg. ccm H_2	V	% HCl	abgebaut g AgCl	AgCl im Restbodenkörper g	in Gew.-%	in Mol.-%
1.	29,86	1	93,20	0,3459	1,4949	88,94	76,6
2.	45,11	1	92,43	0,4983	0,9966	84,29	68,4
3.	47,28	1	90,68	0,5048	0,4018	72,58	51,7
4.	48,64	7	68,62	0,3402	0,1516	44,94	24,9
5.	57,58	2	6,68	0,0303	0,1213	39,51	20,7
6.	21,27	1	0,35	0,0005	0,1208	39,41	20,6

Tabelle 4.

2,54 AgCl + 1 NaCl bei 440° C.

Eingebaut: 1,5766 g AgCl + 0,2415 g NaCl.

Nr.	aufgeg. ccm H_2	V	% HCl	abgebaut g AgCl	AgCl im Restbodenkörper g	in Gew.-%	in Mol.-%
1.	42,16	2	95,10	0,4869	1,0897	81,86	64,6
2.	42,47	2	92,62	0,4688	0,6209	71,99	51,0
3.	42,85	3	82,34	0,3905	0,2303	48,81	27,7
4.	75,56	$3^1/_2$	14,02	0,0712	0,1561	39,72	21,0
5.	73,0	$2^1/_2$	0,36	0,0017	0,1574	39,47	20,7

Bei diesen beiden Versuchsreihen, deren Ausgangsbodenkörper weniger Silberchlorid enthielten als der der ersten Reihe, ging der Abbau etwas weiter, nämlich ungefähr bis zu einem Restbodenkörper von der Zusammensetzung 1 AgCl + 4 NaCl. Es erschien wahrscheinlich, daß dieser sich bei höherer Temperatur weiter abbauen ließe. Das wurde auch bei dem in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuch durchgeführt. Bei einer Ofentemperatur von 800° C, also in der Schmelze, trat wieder eine Chlorwasserstoffentwicklung ein. Doch sind diese Messungen nicht auszuwerten, da die Komponenten des Bodenkörpers sich bei dieser Temperatur verflüchtigen. Es wurde nach dem Ausbau der Reaktionsrohre aus der Apparatur festgestellt, daß sich Kristalle an den kälteren Teilen des Rohres niedergeschlagen hatten. Sie waren zum größten Teil in Wasser löslich, bestanden also hauptsächlich aus Natriumchlorid, entsprechend seiner höheren Flüchtigkeit.

Der Restbodenkörper des Abbauversuches von Tabelle 3 diente zur quantitativen Untersuchung. Die drei Bestandteile, Silbermetall, Silber- und Natriumchlorid, sollten auf folgende Weise getrennt werden. Durch längeres Auskochen mit Wasser sollte das Natriumchlorid herausgelöst werden; dabei ging jedoch etwas Silberchlorid mit in Lösung, wohl in Form eines Komplexes. Durch Ansäuern wurde dieses Silberchlorid wieder abgeschieden. Das metallische Silber wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, und das Silberchlorid blieb als unlösliches Produkt zurück.

Die hier wichtigen Zahlenwerte sind im folgenden aufgeführt. Von der Einwage 1,5878 g waren nach dem Auslaugen mit Wasser noch 1,3945 g vorhanden, es waren also 0,1933 g in Lösung gegangen. Aus der Lösung fiel beim Ansäuern und Einengen 0,0088 g AgCl aus; der Natriumchloridgehalt der Probe war also 0,1845 g NaCl. Nach dem Auflösen des metallischen Silbers blieben zurück: 0,0940 g AgCl, insgesamt waren also in der Probe 0,1028 g AgCl. Der Restbodenkörper enthält somit neben überschüssigem Silber noch 0,1028 g AgCl und 0,1845 g NaCl. Die beiden letzten stehen im Verhältnis 4,4 NaCl : 1 AgCl in Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Abbauversuches.

Das Silberchlorid, das bei der Analyse isoliert wurde, hatte die merkwürdige Eigenschaft, lichtunempfindlich zu sein. Diese Erscheinung steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von M. C. Lea [20]) aus dem Jahre 1893, der feststellte, daß Silberchlorid, das lange auf höhere Temperatur erhitzt war, vom Licht nicht mehr geschwärzt wurde.

Da in dem ursprünglichen Restbodenkörper das Silberchlorid vollkommen regelmäßig im Natriumchloridgitter zerteilt war, mußte beim Extrahieren mit Wasser der Gitterverband des Silberchlorids nahezu vollständig zerstört werden. Eine Debye-Aufnahme zeigte dann auch nur zwei sehr unscharfe, verwaschene Linien, von denen die stärkere der 002-Linie des Silberchlorids entsprach. Die zweite war nicht mit Sicherheit zu identifizieren; sie schien allerdings mit der 111-Linie des Silbers übereinzustimmen. Von den sonstigen Linien des Silberchlorids sind auf dem Film schwache Andeutungen wahrzunehmen. Es liegt also in der Tat ein sehr weitgehend zerteiltes Pulver vor.

Der Restbodenkörper mit etwa 20 Molprozent Silberchlorid scheint besonders widerstandsfähig zu sein. Eine Zufallsbeobachtung bestätigte diese Annahme. Zur Darstellung eines Bodenkörpers wurden Silber- und Natriumchlorid im Verhältnis 3 Mol AgCl : 1 Mol NaCl in einer Platinschale zusammengeschmolzen. Die Analyse des so erhaltenen Produktes ergab jedoch statt der zu erwartenden 90 % Silberchlorid erstaunlicherweise nur 37,07 % AgCl. Ein zweiter Versuch, einen silberchloridreichen Boden-

körper in derselben Schale darzustellen, diesmal mit noch größerem Überschuß an Silberchlorid, lieferte ebenfalls ein Präparat mit nur 37,84 % AgCl. Bei der Untersuchung der benutzten Platinschale zeigte sich, daß sie mit Silber legiert war. Es waren also Flammengase, vermutlich durch ein kleines, nicht sichtbares Loch in der Schale in die Schmelze eingedrungen und hatten das Silberchlorid teilweise zu Silber reduziert, das sich sogleich mit dem Platin legierte, und es blieb der offensichtlich sehr stabile Mischkristall mit etwa 38 Gew.-%, also 20 Mol-% Silberchlorid zurück, derselbe, der sich auch durch Reduktion mit Wasserstoff in zwei Fällen aus silberchloridreicheren Bodenkörpern bildete.

b) Mischkristalle mittlerer AgCl-Konzentrationen.

Eine Verminderung des Silberchloridgehaltes des Ausgangspräparates führte zu einer bedeutenden Verschiebung des Abbauverlaufes.

Tabelle 5.

0,882 AgCl + 1 NaCl bei 430° C.

Eingebaut: 1,4146 g AgCl + 0,6544 g NaCl.

Nr.	aufgeq. ccm H_2	V	% HCl	abgebaut g AgCl	AgCl im Restbodenkörper g	in Gew.-%	in Mol.-%
1.	78,01	2	86,50	0,7084	0,7062	51,90	30,4
2.	50,24	2	83,43	0,4435	0,2627	28,64	13,6
3.	48,82	3	46,32	0,1984	0,0643	8 95	3,9
4.	62,97	1½	7,27	0,0363	0,0280	4,09	1,5
5.	74,04	1½	1,12	0,0054	0,0226	3,29	1,1

Tabelle 5 gibt den Abbau eines Bodenkörpers von der Anfangszusammensetzung 0,882 AgCl + 1 NaCl wieder. Bei diesem Versuch wird fast alles Silberchlorid zu Silber reduziert.

Auch an Silberchlorid reichere Präparate lassen sich restlos abbauen, wenn sie nicht abgeschreckt und nicht zu lange getempert werden. Von einem Bodenkörper der Zusammensetzung 1,605 AgCl + 1 NaCl wurden 3,5461 g eingebaut, also 2,5447 g AgCl + 1,0014 g NaCl. Das Gewicht des Bodenkörpers verminderte sich beim Abbau um 0,6307 g; in der eingebauten Menge Silberchlorid waren ursprünglich 0,6295 g Cl enthalten. Also wurde alles Silberchlorid abgebaut. Die Versuchsdaten sind in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6.

1,605 AgCl + 1 NaCl bei 430°.

Eingebaut: 2,5447 g AgCl + 1,0014 g NaCl.

Nr.	entwick. ccm HCl	V	% HCl	abgebaut g AgCl	AgCl im Restbodenkörper		
					g	in Gew.-%	in Mol-%
1.	106,46	2	89,64	0,6813	1,8634	63,57	41,7
2.	39,94	2	91,99	0,5755	1,2879	56 26	34.4
3	77,28	1	89,86	0,4945	0,7934	44 21	24,5
4.	70,93	2	84,47	0,4539	0,3395	25,32	11,8
5.	43,26	1	50,91	0,2768	0,0627	5,89	2,5
6.	6,91	1	8,13	0,0443	0,0184	1,68	0,6

In dieser Tabelle finden sich in der zweiten Spalte die Mengen Chlorwasserstoff in ccm, die am Ende jeder Einstellung gemessen wurden. Im übrigen stimmt die Tabelle mit den sonstigen überein *).

Der HCl-Gehalt der Gasatmosphäre liegt wesentlich unter den Werten, die für reines Silberchlorid gefunden wurden. Es liegt möglicherweise eine Schutzwirkung auf Grund von Mischkristallbildung vor: das Natriumchlorid schützt das Silberchlorid vor der Einwirkung von Wasserstoff genau so, wie es das Silberchlorid vor der Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei den Versuchen von Le Blanc und Rößler[9]) schützte.

Eine weitere Erhöhung der Natriumchloridkonzentration erhöht dann auch die Schutzwirkung, wie aus der Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 7.

0,88 AgCl + 1 NaCl bei 430° C.

Eingebaut: 0,6538 g AgCl + 0,3025 g NaCl.

Nr.	aufgeg. ccm H_2	V	% HCl	abgebaut g AgCl	AgCl im Restbodenkörper		
					g	in Gew.-%	in Mol-%
1.	58,09	2	84,99	0,5258	0,1280	29,72	14.5
2.	53,54	2	28,92	0,1276	0,0004	0,0	0,0

*) Ueberzeugender war ein weiterer, allerdings nicht rein statischer Abbauversuch, bei dem H_2 langsam über den erhitzten Bodenkörper 3,72 Mol AgCl + 1 Mol NaCl geleitet wurde. Die eingebaute Menge 5,1293 g AgCl + 0,5622 g NaCl hatte nach zweitägiger Reduktion 1,2691 g verloren; es waren also 5,1304 g AgCl abgebaut worden, also alles eingebautes Silberchlorid.

Die graphischen Darstellungen der Abbauversuche dieser Serie fügen sich zwanglos in eine Kurve ein (Kurve IV in Fig. 1).

c) Mischkristalle mit geringen AgCl-Gehalten.

Vermindert man den Anfangsgehalt an Silberchlorid noch weiter, nähert man sich also den Verhältnissen, die in den Phosphoren vorliegen, so kommt man zu Abbaudiagrammen, die in Fig. 1 durch die Kurven V und VI dargestellt sind. Die zugehörigen Zahlenwerte zeigen die Tabellen 8 und 9.

Tabelle 8.

0,248 AgCl + 1 NaCl bei 430° C.

Eingebaut: 0,6755 g AgCl + 1,1093 g NaCl.

Nr.	aufgeg. ccm H_2	V	% HCl	abgebaut AgCl	AgCl im Restbodenkörper g	in Gew.-%	in Mol.-%
1	44,24	1	76 38	0,3591	0,3164	22,19	10,2
2.	63,6	1	43,96	0,1987	6,1177	9,59	4,0
3.	42,7	1	12,41	0,0524	0,0653	5,56	2,4

Tabelle 9.

0,110 AgCl + 1 NaCl bei 430° C.

Eingebaut: 0,5424 g AgCl + 2,0052 g NaCl.

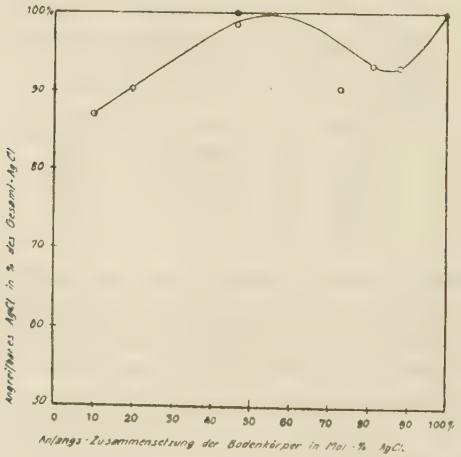
1.	58,92	2	38,85	0,1818	0,2606	11,52	5,0
2.	53,52	4	29,72	0,1367	0,1239	5,82	2,3
3.	60,11	23	9,38	0,0652	0,0715	3,44	1,4
4.	71,91	3	0,00	0,000	0,0715	3,44	1,4

Bei diesen Versuchen liegen wieder andere Verhältnisse vor wie in Serie b. Die besonders in Tab. 9 niedrigen Anfangsmengen von Chlorwasserstoff in der Gasphase sind unter keinen Umständen durch Verbrauch des Silberchlorids zu erklären; denn von der eingebauten Silberchloridmenge wurde bei der ersten Abbaustufe nur rund ein Drittel verbraucht. Es handelt sich also um wirkliche Gleichgewichtseinstellungen. Der Abbau läßt sich hier genau wie bei der Serie a nicht restlos durchführen; es bleibt vielmehr ein Restbodenkörper, der wieder wie bei Reihe a noch unangegriffenes Silberchlorid enthält.

d) Zusammenfassung.

Die Übereinstimmung der Verhältnisse in a und c führt zu dem Schluß, daß sich in der Schmelze Gleichgewichtszustände einstellen, die dem Massenwirkungsgesetz unterliegen. Eine Übersicht über den Zusammenhang zwischen der anfänglichen Zusammensetzung des Bodenkörpers und dem Grade des Abbaus gibt Figur 2 wieder. Die Abszissen sind die Silberchloridgehalte der Ausgangsbodenkörper; die Ordinaten geben das Verhältnis des angreifbaren Silberchlorids zu der Gesamtmenge an Silberchlorid an. Die Form der Kurve zeigt, daß zwei Gebiete verringerter Angreifbarkeit vorhanden sind; im ersten liegen diejenigen NaCl-AgCl-Bodenkörper, deren Ausgangsgehalt an Silberchlorid geringer als 50 % ist; das zweite befindet sich in der Umgebung des auffälligen Minimums bei dem Abszissenwert 85 % AgCl. Ein stabiler Restbodenkörper wird demnach erhalten, wenn die Anfangszusammensetzung 1 NaCl : 1 AgCl zugunsten des NaCl unterschritten wird oder aber gerade 1 NaCl : 5 AgCl beträgt. Da der Einfluß des Temperns und der aller anderen Nebenumstände in der Darstellung nicht berücksichtigt werden konnten, ist die Streuung der Punkte verständlich.

Figur 2



Man hat bei den AgCl-NaCl-Mischkristallen also drei verschiedene Gruppen zu unterscheiden. Die erste umfaßt die an Silberchlorid reichen von etwa 85 bis 90 % AgCl aufwärts. In diesen Schmelzen bildet sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen

NaCl und AgCl auf der einen Seite und einem Komplex auf der anderen Seite. Durch das Abschrecken wird der Komplex konserviert. Bei dem langsamen Abbau, der gleichzeitig ein Tempern des Restbodenkörpers darstellt, dürften sich besonders widerstandsfähige Mischkristalle dieses Komplexes mit Natriumchlorid herausbilden, die durch Abbau des Überschusses an Silberchlorid isoliert werden können. Es handelt sich hier also um eine Überlagerung einer Komplexbildung und einer Mischkristallisation. Wäre nur eine Komplexbildung vorhanden, so müßte das Tempern gerade den entgegengesetzten Erfolg haben; mit dem schrittweisen Abbau von Silberchlorid müßte das Gleichgewicht $\frac{AgCl \times NaCl}{Komplex}$ K fortlaufend verschoben werden, d. h. die Menge des Komplexes müßte immer geringer werden, je mehr der Überschuß an Silberchlorid abgebaut wird. Wäre andererseits nur eine Mischkristallbildung vorhanden, so dürften silberchloridhaltige Restbodenkörper nicht bei den beiden extremen Konzentrationsverhältnissen auftreten, sondern die Fähigkeit zur Bildung dieses Restbodenkörpers müßte gleichmäßig zu- bzw. abnehmen.

Die hier beobachtete Erscheinung läßt sich also nur durch eine Überlagerung beider Reaktionen erklären; in dem Endprodukt ist dann das Silberchlorid so dicht vom Natriumchlorid umschlossen, daß das Ganze sich nach außen wie Natriumchlorid verhält, also bei 430° C von Wasserstoff nicht reduziert wird. Zerstört wird das Temperungsprodukt naturgemäß durch Schmelzen, wie die Weiterführung des dritten Versuches der Serie a beweist.

Diese Erscheinung ist durchaus zu vergleichen mit der von Tammann[8]) beobachteten Resistenz, die in der Einleitung erwähnt wurde. Tammanns schwerlösliche Präparate bestanden zu $^2/_3$ Mol aus Natriumchlorid und zu $^1/_3$ aus Silberchlorid, so daß das Natriumchlorid die Möglichkeit hatte, sich so dicht mit Silberchlorid zu umgeben, daß das Ganze wie Silberchlorid erschien, also in Wasser unlöslich war.

Bei der zweiten Reihe, der der mittleren Konzentrationsverhältnisse, liegt Silberchlorid neben Natriumchlorid. Diese Mischkristalle lassen sich mit Wasserstoff abbauen. Dabei schützt das NaCl das Silberchlorid vor allzu heftiger Reduktion, die Gasatmosphäre über diesen Bodenkörpern ist also ärmer an Chlorwasserstoff als die über Silberchlorid ohne Zusatz. In den Mischkristallen erscheint also das AgCl stabiler als reines Silberchlorid.

Bei der dritten Gruppe endlich, der mit großem Silberchloridüberschuß, tritt wieder die Komplexbildung ein, die hier besonders leicht von einer Mischkristallbildung überlagert wird, da das Natriumchlorid in hinreichender Menge zur Verfügung

steht. Hier sind die HCl-Gehalte des Endgases besonders niedrig, die Mischkristalle sind also besonders fest, und das Silber erscheint somit in ihnen sehr unedel.

Das System LiCl-AgCl.

Genau in derselben Weise wie bei den NaCl-AgCl-Reihen wurden Abbauversuche mit Lithiumchlorid als Alkalihalogenid angestellt. Bei diesen Versuchen mußte jedoch besonders vorsichtig verfahren werden, da Lithiumchlorid und ebenso seine Schmelzen mit Silberchlorid sehr hygroskopisch sind. Die eingebauten erhitzten Bodenkörper wurden mehrere Stunden lang unter Hochvakuum gesetzt, und nach einem Tag wurde ein zweites Mal auf Hochvakuum gepumpt, so daß die Gewähr dafür gegeben war, daß alle Feuchtigkeit entfernt war. Eine Spur Wasser in der Abbauapparatur würde nämlich eine beachtliche Menge Chlorwasserstoff absorbieren, diese würde aus dem Gasgleichgewicht herausfallen, und es würde sich infolgedessen mehr Chlorwasserstoff aus dem Bodenkörper und dem aufgegebenen Wasserstoff bilden, als sich aus der Berechnung ergibt, d. h. man würde zum Schluß weniger Silberchlorid in dem Bodenkörper haben, als auf Grund der Berechnung der Abbauversuche darin enthalten sein müßte. Es würde also ein unvollständiger Abbau vorgetäuscht werden.

Bei der weitgehenden chemischen Ähnlichkeit zwischen Natrium und Lithium wäre zu erwarten, daß bei LiCl-AgCl-Mischkristallen sich entsprechende Abbaudiagramme ergeben würden wie bei den NaCl-Reihen, falls die wesentliche Ursache für den unvollständigen Abbau und für die Schutzwirkung der chemische Vorgang wäre. Das Experiment liefert jedoch ganz andere Ergebnisse, wie die Tabellen 10 bis 12 und noch deutlicher die Fig. 3 zeigen.

Figur 3

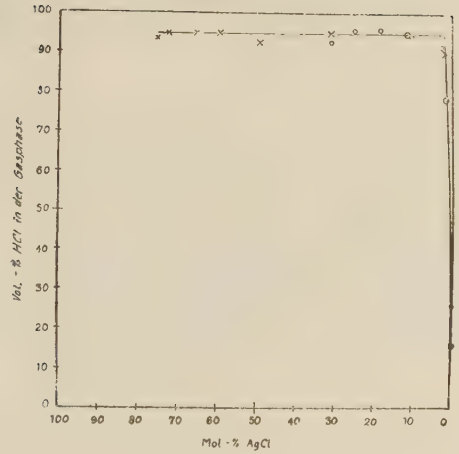


Tabelle 10.

3,439 AgCl + 1 LiCl bei 430 ° C.
Eingebaut: 3,4908 g AgCl + 0,3003 g LiCl.

Nr.	aufgeg ccm H_2	V	% HCl	abgebaut g AgCl	AgCl im Restbodenkörper g	in Gew.-%	in Mol-%
1.	38,12	7	93,55	0,4331	3,0577	91,06	74,6
2.	45,07	5	94,90	0,4818	2,5759	89,56	72,6
3.	44,60	7	94,90	0,5127	2,0632	87,29	65,3
4	51,68	3	94,75	0,5844	1,4788	83,12	59,5
5	45,15	4	82,5	0,5086	0,9702	76,36	49,0
6.	44,02	3	95,01	0,5099	0,4603	60,52	31,1
7.	41,82	4	90,54	0,4427	0,0177	5,34	1,5

Tabelle 11.

0,552 AgCl + 1 LiCl bei 430 ° C.
Eingebaut: 2,5096 g AgCl + 1,3448 g LiCl.

1.	41,87	4	82,60	0,4620	2,0476	60,35	30,8
2.	43,81	6	95,85	0,5161	1,5315	53,24	24,9
3.	43,35	4	95,88	0,5109	1,0206	43,15	18,2
4.	41,18	5	94,48	0,4720	0,5486	28,97	10,5
5.	42,84	2	87,20	0,4238	0,1248	8,49	2,5
6.	56,39	3	26,20	0,1240	0,0008	0,0	0,0

Tabelle 12.

0,258 AgCl + 1 LiCl bei 430 ° C.
Eingebaut: 0,9854 g AgCl + 1,1284 g LiCl.

1,	42,11	6	94,91	0,4916	0,4938	30,44	11,0
2,	50,93	6	78,60	0,4219	0,0719	5,98	1,7
3,	55,82	8	16,26	0,0738	0,00	0,0	0,0

Die HCl-Konzentration in der Gasphase ist über dem System LiCl-AgCl nur wenig geringer als die über reinem AgCl. Von einer Schutzwirkung des Lithiumchlorids kann nur in ganz beschränktem Umfange gesprochen werden.

Hätte etwa das in großem Überschuß vorhandene Silber die Schutzwirkung bei den Natriumchloridreihen ausgeübt, so hätte derselbe Effekt auch bei den Lithiumchloridversuchen auftreten müssen. Andererseits kann auch der chemische Vorgang nicht die wesentliche Voraussetzung für die Bildung silberchloridhaltiger Restbodenkörper sein, denn dann müßte das Lithium die Stelle des Natriums in den Komplexen einnehmen können. Beides ist nicht der Fall. Somit scheint die Fähigkeit zur Bildung der AgCl-haltigen Restbodenkörper auf das System AgCl-NaCl beschränkt zu sein.

Sie ist zurückzuführen auf die weitgehende Übereinstimmung der Gitterkonstanten von Silberchlorid (d = 5,54 Å) *) und Natriumchlorid (d = 5,628 Å). Es muß angenommen werden, daß auch die Komplexe Gitterkonstanten besitzen, die denen der reinen Komponenten weitgehend ähnlich sind. Gestützt wird diese Vermutung durch die einleitend erwähnte Arbeit von H. B. Broméé [19]), aus der hervorgeht, daß die Werte aller Gitterkonstanten der Mischkristalle von Silber- und Natriumchlorid zwischen denen der Kompenenten liegen. Danach würden also Komplex und Natriumchlorid eine noch weiter gehende Übereinstimmung der Gitterkonstanten besitzen, sie könnten also besonders stabile Kristallaggregate ergeben, was auch mit der beobachteten Erscheinung übereinstimmt.

Die Gitterkonstante des Lithiumchlorids dagegen ist d = 5.13 Å. Lithiumchlorid ist demnach nur wenig befähigt, mit Silberchlorid Mischkristalle zu bilden, welche Gesetzmäßigkeit auch in dem Schmelzpunktsdiagramm ihren Ausdruck findet. Aus den Lithium-Silberchloridschmelzen scheiden sich zwei feste Phasen beim Erstarren aus, die Schmelzpunktskurve durchläuft einen Übergangspunkt. Das Diagramm gehört somit zum Typus IIa der Klassifizierung von Landolt und Börnstein [21]), während das des Systems NaCl-AgCl, bei dem sich aus dem Schmelzfluß nur eine feste Phase ausscheidet, und dessen Schmelz- und Erstarrungskurven ohne Temperaturminimum verlaufen, dem Typus Ia angehört.

*) Diese Werte wurden den „Phys.-Chem. Tabellen“ von Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1923, II. S. 863 ff. entnommen.

Literaturverzeichnis.

1. R. W. Pohl u. E. Rupp, Anal. Phys. 81, (1926) 1161.
   R. Hilsch, ZS. f. Phys. 44 (1927) 860.
2. H. Fromherz u. W. Menschik, Z. f. phys. Chem. B. 3 (1929) 1.
3. A. Smekula, ZS. f. Phys. 45 (1927) 1.
4. C. Sandonnini, Atti R. Accad. Lincei (5) 20 I (1911) 172, 233, 758; 20 II (1911) 588; 21 (1912) 197.
5. W. Botta, Z. Min. Geol. 1911, 138.
   E. Jänecke, Z. f. phys. Chem. 90 (1915) 304.
6. Br. Goßner, Z. Krist. 38 (1903) 133.
   F. Cornu, N. Jbch. Min. etc. 1908, 1, 22.
7. S. F. Zemczuzni, Z. anorg. allg. Chem. 153 (1926) 55.
8. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. 107 (1919) 188, Nachr. Ges. Wiss. Göttg. 1918, 296.
   K. W. Schmidt, Diss. Göttingen 1917.
9. M. Le Blanc u. A. Rößler, Z. anorg. allg. Chem. 143 (1925) 1.
10. H. B. Bromée, Z. anorg. allg. Chem. 143 (1925) 60.
11. K. Jellinek u. R. Uloth, Z. f. phys. Chem. 119 (1926) 169,
    Vgl. A. F. Kapustinski, Z. f. Elektrochem. 38 (1932) 114.
12. R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 122.
    F Petry, Dissertation Münster 1931, S. 12.
13. R. W. Gray u. F. P. Burt, J. chem. Soc. 95 II (1909) 1633.
14. S. E. Simon, J. prakt. Chem. (2) 20 (1879) 372.
15. J. Dick, Z. f. analyt. Chem. 72 (1927) 290.
16. R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. allg. Chem. 209 (1931) I.
17. W. Nernst, Z. f. Elektrochem. 15 (1919) 691.
18. L. Wolff, Z. f. Elektrochem. 20 (1914) 19.
19. M. C. Lea, Z. anorg. allg. Chem. 3 (1893) 180.
20. M. C. Lea, Z. anorg. allg. Chem. 3 (1893) 184.
21. Landolt-Börnstein I, S. 595 ff. (5. Aufl. 1923).

LEBENSLAUF.

Am 3. Januar 1910 wurde ich zu Bochum-Langendreer als Sohn des Grubenbeamten E. Möller geboren. Nach dreijährigem Besuch der evangelischen Volksschule bezog ich die städtische Oberrealschule zu Dortmund, die ich am 5. März 1928 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte anschließend die Fächer Chemie, Physik und Mineralogie an den Universitäten Halle-Wittenberg (S. S. 1928 bis W. S. 1929/30), Königsberg (S. S. 1930) und Münster in Westfalen (W. S. 1930 bis W. S. 1931/32). In Münster bestand ich am 28. Januar 1931 das erste und am 6. November 1931 das zweite Verbandsexamen. Von da ab bis März 1933 arbeitete ich unter der Leitung von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Schenck an der vorliegenden Dissertation.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck, spreche ich für die stets wohlwollende Förderung meines Studiums und für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen aufrichtigen Dank aus.

Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Bereitstellen der umfangreichen Apparatur diese Arbeit ermöglichte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.